

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

~~X 1,246~~ ?

SOLID ELECTROLYTE

PUBLICATION NUMBER : 62047973  
PUBLICATION DATE : 02-03-87

APPLICATION DATE : 26-08-85  
APPLICATION NUMBER : 60186937

$\text{Cu}^+$  ion conductive

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : TONOMURA TADASHI;

INT.CL. : H01M 10/36 H01M 4/02 H01M 4/58

TITLE : WHOLE SOLID SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To withstand high temperature application and realize large capacity change-discharge by using a specified respective substance as negative active material, electrolyte, and positive active material.

CONSTITUTION: A mixture of Cu,  $\text{Cu}_2\text{S}$  and solid electrolyte, or a mixture of  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$  ( $2 < x < 4$ ,  $0 < y < 0.2$ ) and solid electrolyte is used as negative active material.  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cu}_4\text{I}_{1.5}\text{C}_{3.5}$  ( $0 < x < 0.2$ ) which is the same composition as the solid electrolyte is used as electrolyte. A mixture of  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$  ( $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 0.2$ ) and solid electrolyte is used as positive active material.  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$  used in positive and negative electrode is obtained by vacuum-sealing the powder of Cu, Mo, and S in a quartz tube, then heating at  $1,000^\circ\text{C}$  for 24hr.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-47973

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月2日

H 01 M 10/36

4/02

4/58

10/36

8424-5H

A-8424-5H

2117-5H

A-8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 全固体二次電池

⑯ 特 願 昭60-186937

⑰ 出 願 昭60(1985)8月26日

⑱ 発 明 者 関 戸 聡 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 外 郵 正 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

次に発明を明細書、図面、請求の範囲に基づき説明する。

1. 発明の名称 全固体二次電池

2. 特許請求の範囲

負極物質として  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  と固体電解質との混合物、あるいは化学式  $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{S}_{3-y}$  ( $2 < x < 4$ ,  $0 < y < 0.2$ ) と固体電解質との混合物、電解質として前記固体電解質と同組成の  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cu}_y\text{I}_{3-y}\text{Cl}_{3+y}$  ( $0 < x < 0.2$ )、正極物質として化学式  $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{S}_{3-y}$  ( $0 \sim 1 < x < 2$ ,  $0 < y < 0.2$ ) と固体電解質との混合物からなる全固体二次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、全固体二次電池に関するものである。  
従来の技術

従来の全固体二次電池は、負極に Li 合金、電解質に  $\text{Li}^+$  イオン導電性固体電解質、正極に層間化合物を用いるものが多かった。この種の電池の蓄積エネルギー密度は高いが、高イオン導電性をもつ固体電解質が得られていないため、大きな電流

密度の充放電が出来ないばかりか、構成材料が化学的に不安定で、湿気や高温に弱い欠点があった。

発明者らは、高い  $\text{Cu}^+$  イオン導電性をもつ  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cu}_y\text{I}_{3-y}\text{Cl}_{3+y}$  なる組成の固体電解質を開発し、これを電解質として負極物質に可逆性の高い  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  と電解質との混合物、あるいは  $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{S}_{3-y}$  ( $2 < x < 4$ ,  $0 < y < 0.2$ ) と電解質との混合物、正極物質に  $\text{TiS}_2$  に他の金属の硫化物をドーブしたものと電解質との混合物を用いる電池を研究開発して特許出願を行なった。この種の電池は上記 Li 合金を負極とする電池に較べてエネルギー密度は低い、大電流充放電が出来、また化学的に安定であるが、なお高温  $50^\circ\text{C}$  以上になると正極から S 蒸気の放出が行なわれ、それが電解質と反応して電子導電性の高い  $\text{Cu}_2\text{S}$  や  $\text{Cu}_x\text{S}$  を生ずる欠点があった。この S 蒸気の放出は  $\text{TiS}_2$  が高温で安定な  $\text{TiS}_{2-x}$  になることが原因であり、 $\text{Cu}$  や  $\text{NbS}_2$  のドーブによって  $70^\circ\text{C}$  位まで安定化できるが、出来れば更に高温まで使用できる電池が望まれる所でもある。また、 $\text{TiS}_2$  を正極に用い

る場合、層間に可逆的にインタカレートできる $\text{Cu}^+$ イオンの量は $\text{TiS}_2$  1分子当り0.15原子であり、インタカレートすれば、 $x$ は $0 \sim 1 < x < 5$ に達する。この際、 $\text{TiS}_2$ のC軸が著しく伸びるために次第に電解質との接触が悪くなるので1000 $\mu\text{A}$ の充放電寿命でインタカレートできる $\text{Cu}^+$ イオンの量は0.03原子程度である。本発明は、前発明の電池の正極を金属2硫化物系から銅シエブレル系 $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{S}_{2-y}$  ( $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 0.2$ )に変えることによって上記問題を解決しようとする問題点である。

本発明は、正極物質を変えることによって更に使用温度を高くできるようにし、大容量化を実現しようとするものである。

問題点を解決するための手段

本発明は、前発明の電池の正極を金属2硫化物系から銅シエブレル系 $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{S}_{2-y}$  ( $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 0.2$ )に変えることによって上記目的を達成しようとするものである。

作用

銅シエブレル相は $\text{Mo}_2\text{S}_3$ のクラスターが三次元の骨組を作り、その中に銅がインタカレートした構造を取る。この化合物を単体から直接合成すれば $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{S}_{2-y}$ の $x$ の範囲は $2 < x < 4$ しかできな

くなり易いが、本発明の銅シエブレル $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{S}_{2-y}$  ( $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 0.2$ )は高温でP型半導体構造を取り易く、高温でもS蒸気を発生することはない。それ故、高温でも劣化を起さない電池を作ることができる。

実施例1

正・負極に使用する $\text{Cu}_2\text{Mo}_y\text{S}_{2-y}$ は、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{S}$ の粉末を石英管に真空封管して1000 $^\circ\text{C}$ で24hr加熱して得た。これらに $\text{RbCu}_2\text{I}_{13}\text{Cl}_{13}$ と1:1の割り合いで混合し、これを0.2gずつとり、正・負極物質とした。その間に0.7gの電解質を介在させ、正極集電体をグラファイト紙、負極集電体に銅箔を用いて径13mmの電池を成した。

<実施例1>

$\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$ および $\text{S}$ の混合比を変えてペレットを作り、これを石英管の中に封管して1000 $^\circ\text{C}$ で24hr加熱した場合の生成物をX線回折によって解析した。その結果は第1図に示すように銅シエブレル均一層の生成域は、 $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{S}_{2-y}$ の $y$ が小

さいが、電気化学的に銅をインタカレートおよびデインタカレートすれば、 $x$ は $0 \sim 1 < x < 5$ に達することが明らかとなって来た。先に発明者らは、直接合成できる領域のものが負極として優れていることを見出してこれを全固体二次電池の負極とすることを提案したが、電気化学的にデインタカレートした $x$ が、 $0 \sim 1 < x < 2$ の領域であると、

図2のように電位的に正負極領域より一段と高い値を示し、しかも図3に示すように銅を可逆的に出入りさせることが明らかとなった。また、

$\text{Mo}$ 原子1個当りに出入り出来る量は、0.17で、 $\text{TiS}_2$  1分子当り1.000 $\mu\text{A}$ 以上の寿命を有し、 $\text{TiS}_2$  1分子当り1.000 $\mu\text{A}$ を達成できる量0.03より約5倍以上にできる。後者が $\text{Cu}$ のインタカレートに伴なっ

てC軸の伸長を伴うのに対し、本発明の銅シエブレルはインタカレートによって膨張しないためと考えている。

また、2硫化物からなる層間化合物の中で $\text{Cu}$ が可逆的に、しかも分極の少ない状態で出し入れ出来る $\text{TiS}_2$ においては、高温ではn型の $\text{TiS}_{2-x}$

さい場合 $x$ を高くしても均一層になることが分った。

そこで $x=2$ 、 $y=0$ と0.2をとり、正負極共に同じ組成で電池を作り、0.6V定電圧で充電した後、1mA、500 $\mu\text{A}$ 、200 $\mu\text{A}$ および100 $\mu\text{A}$ で放電し、放電特性を求めた。その結果は第2図の通りであった。図中aは $y$ が0、bは0.2の場合であった。これによると $\text{S}$ の含量による性能差は僅かであるが、 $y=0.2$ の方がよいこと、電流が500 $\mu\text{A}$ 以下では余り放電容量の差がなく、電気量は $x$ の値に換算して約1であった。1mA以上では半分程度に低下することも分った。

<実施例2>

正極物質を $\text{Cu}_2\text{Mo}_y\text{S}_{2-y}$ と電解質との混合物、負極物質を $\text{CuO}$  0.6g、 $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  0.64g、電解質0.040gとして、実施例1の正負極とも $\text{Cu}_2\text{Mo}_y\text{S}_{2-y}$ と電解質との混合物を用いる電池と同様に電池を組み立て比較試験を行なった。結果を第3図にそれぞれa、bとして示した。 $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{S}$ を負極に用いる方が放電電位が平で、平坦性が優れていることが認められる。

<実施例3>

負極物質を  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  と電解質との混合物一定にし、正極物質を  $\text{Cu}_2\text{Mo}_4\text{S}_{7.8}$ ,  $\text{Cu}_0.1\text{TiS}_2$  とこれに  $\text{NbS}_2$  を 5 mol% の割合で加えて  $650^\circ\text{C}$  で 24 hr 加熱したもの、と電解質との混合物として電池を構成し、 $0.9\text{V}$  定電圧充電後、それぞれ各電池の 1 セルを分解して正極物質を取出し、熱分析によって分解温度の測定を行ない、また、 $100\mu\text{A}$  の電流で放電した場合の電池電圧の変化、 $500\mu\text{A}$  で 4 hr の充放電を行なった場合の放電末期電圧の変化を求めた。その結果、熱分解温度は下表のようになり、従来の  $\text{TiS}_2$  系を用いる電池では、 $\text{NbS}_2$  でドーピングしなければ、 $50^\circ\text{C}$ 、ドーピングを行ったもので  $70^\circ\text{C}$  が使用温度限界であるのに対し、本発明の電池では  $150^\circ\text{C}$  でも使用できる可能性がある。可能性があるというのは、パッケージ材料がこの温度に耐えること、それによる封口を完全に行わないと  $\text{Cu}_2\text{S}$  の酸化が進んでしまうから、このような配慮を行なえば可能ということである。

例	米	技	本発明	正極物質
		$\text{TiS}_2 + \text{NbS}_2$	$\text{Cu}_0.1\text{Mo}_4\text{S}_{7.8}$	正極物質
		$\text{TiS}_2$	$\text{Cu}_0.1\text{Mo}_4\text{S}_{7.8}$	正極物質
			$> 150^\circ\text{C}$	分解温度
			$70^\circ\text{C}$	分解温度
			$50^\circ\text{C}$	分解温度

第4図は  $100\mu\text{A}$  の放電電位変化を示したものである。また第5図は  $500\mu\text{A}$  で 4 hr の充放電を繰返した際の放電末期電圧の変化を示した。第4図からこれらの結晶中に  $\text{Cu}$  が放電によってインターカレートすると放電電位は直線的に低下するが、その範囲は  $\text{Ti}$  および mol 原子当り約 0.1 e で余り変りがないことが分る。また、第5図から深い充放電を繰返した場合、 $\text{Cu}_x\text{Mo}_4\text{S}_{7.8}$  を用いた方が著しく寿命が長いことが分る。

発明の効果

本発明は以上のように、正極物質を  $\text{TiS}_2$  系から銅シエブレルに依えることによってさらに高温使用に耐えるようにし、大容量の充放電が可能にできるようにするものである。

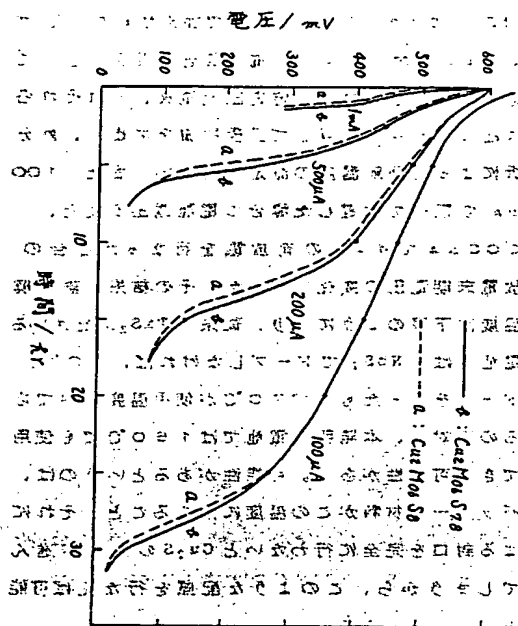
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における全固体二次電池の  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{S}$  の混合物を  $1000^\circ\text{C}$  24 hr 加熱した際の混合比と生成物の関係を示す特性図、第2図は同正負極物質シエブレル相の  $\text{S}$  含量と電池の放電特性との関係を示す特性図、第3図は同

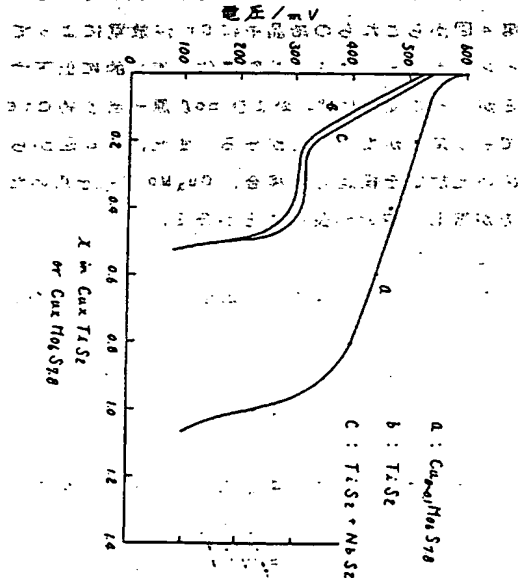
他の実施例における負極に  $\text{Cu}_2\text{Mo}_4\text{S}_{7.8}$  と  $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$  を用いた場合の放電特性の比較を示す特性図、第4図は従来例の  $\text{TiS}_2$  系との比較において本発明の正極物質  $\text{Cu}_x\text{Mo}_4\text{S}_{8-y}$  の放電特性の差を示す特性図、第5図は従来例の  $\text{TiS}_2$  系との比較において本発明の正極物質  $\text{Cu}_x\text{Mo}_4\text{S}_{8-y}$  の充放電寿命における効果を示す特性図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

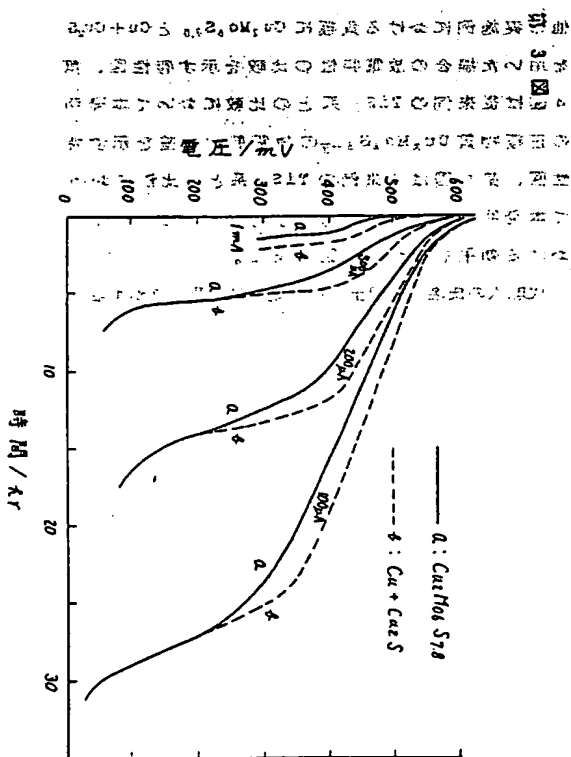
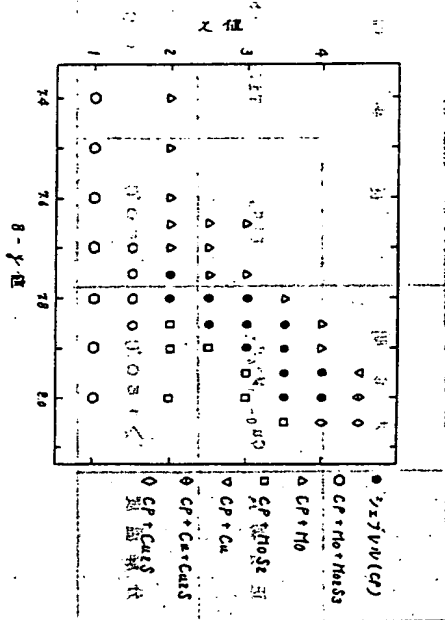
第2図



第4図



第1図



特開昭62-47973(5)

第 5 図

